

1700

042

#3  
1754

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

HASEGAWA et al

Atty. Ref.: 1417-370

Serial No. 09/991,874

Group:

Filed: November 26, 2001

Examiner:

For: APPARATUS AND METHOD FOR PRODUCING  
CARBON BLACK, AND FURNACE COMBUSTION  
APPARATUS AND FURNACE COMBUSTION METHOD

\* \* \* \* \*

RECEIVED  
FEB 07 2002  
TC 1700

January 16, 2002

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
2000-91726	Japan	29 March 2000

Respectfully submitted,

NIXON & VANDERHYE P.C.

By:

Arthur R. Crawford  
Reg. No. 25,327

ARC:lsp  
1100 North Glebe Road, 8th Floor  
Arlington, VA 22201-4714  
Telephone: (703) 816-4000  
Facsimile: (703) 816-4100



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-091726

出 願 人

Applicant(s):

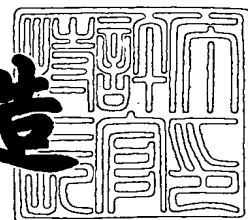
三菱化学株式会社  
日本ファーンネス工業株式会社

RECEIVED  
FEB 07 2002  
TC 1700

2001年12月21日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3111031

【書類名】 特許願

【整理番号】 J05054

【提出日】 平成12年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09C 1/48  
F23C 11/00

【発明の名称】 カーボンブラックの製造装置および製造方法ならびに炉内燃焼装置および炉内燃焼方法

【請求項の数】 28

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区尻手二丁目1番53号 日本ファ  
                        ーネス工業株式会社内

    【氏名】 長谷川 俊明

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区尻手二丁目1番53号 日本ファ  
                        ーネス工業株式会社内

    【氏名】 渡辺 良雄

【発明者】

    【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市  
                        事業所内

    【氏名】 福山 裕

【発明者】

    【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株  
                        式会社黒崎事業所内

    【氏名】 山澤 達彦

【発明者】

    【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株  
                        式会社黒崎事業所内

    【氏名】 武原 弘明

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社黒崎事業所内

【氏名】 山本 隆晴

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000229748

【氏名又は名称】 日本ファーンネス工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097928

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 数彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004854

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンブラックの製造装置および製造方法ならびに炉内燃焼装置および炉内燃焼方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応炉内に酸素含有ガスと燃料とを供給し且つ燃焼させて燃焼ガス流を形成させる第 1 反応帯域と、第 1 反応帯域の下流にあり、燃焼ガス流に原料炭化水素を供給する原料炭化水素供給口を有し且つ原料炭化水素を反応させてカーボンブラックを生成させる第 2 反応帯域と、第 2 反応帯域の下流にあり且つ反応を停止させる第 3 反応帯域とを有するカーボンブラック製造装置であつて、第 1 反応帯域において燃料供給口と酸素含有ガス供給口とが各々独立に距離を隔てて反応炉の同一側に開口していることを特徴とするカーボンブラック製造装置。

【請求項 2】 第 2 反応帯域にチョーク部を有する請求項 1 に記載の装置。

【請求項 3】 酸素含有ガス供給口中に更に燃料供給口を有する請求項 1 又は 2 に記載の装置。

【請求項 4】 反応炉内に開口した酸素含有ガス供給口の形状が非円形である請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の装置。

【請求項 5】 燃料供給口から供給される燃料流の中心線と酸素含有ガス供給口から供給される酸素含有ガス流の中心線との交点から酸素含有ガス供給口先端までの距離が、酸素含有ガス供給口の開口径の 2 倍以上である請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の装置。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の製造装置を使用することを特徴とするカーボンブラックの製造方法。

【請求項 7】 酸素含有ガスの流速が  $60 \text{ m/s}$  以上である請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 第 1 反応帯域の平均温度が  $1600^\circ\text{C}$  以上である請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】 原料炭化水素供給口近傍の燃焼ガス流温度が  $1600^\circ\text{C}$  以上である請求項 6 ～ 8 の何れかに記載の方法。

【請求項 1 0】原料炭化水素供給口近傍の酸素濃度が 3 % 以下である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 1】反応炉内に酸素含有ガスと燃料とを供給し且つ燃焼させて燃焼ガス流を形成させる第 1 反応帯域と、第 1 反応帯域の下流にあり、燃焼ガス流に原料炭化水素を供給する原料炭化水素供給口を有し且つ原料炭化水素を反応させてカーボンブラックを生成させる第 2 反応帯域と、第 2 反応帯域の下流にあり且つ反応を停止させる第 3 反応帯域とを有するカーボンブラック製造装置を使用し、第 1 反応帯域において高温空気燃焼によって燃焼ガス流を形成することを特徴とするカーボンブラックの製造方法。

【請求項 1 2】第 1 反応帯域の平均温度が 1 6 0 0 ℃ 以上である請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】原料炭化水素供給口近傍の燃焼ガス流温度が 1 6 0 0 ℃ 以上である請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】原料炭化水素供給口近傍の酸素濃度が 3 % 以下である請求項 1 1 ～ 1 3 の何れかに記載の方法。

【請求項 1 5】各々独立に距離を隔てて開口した燃料供給口および酸素含有ガス供給口より燃料と酸素含有ガスとを反応炉内に供給し且つ燃焼させて燃焼ガス流を形成させる第 1 反応帯域と、第 1 反応帯域の下流にあり、燃焼ガス流に原料炭化水素を供給する原料炭化水素供給口を有し且つ原料炭化水素を反応させてカーボンブラックを生成させる第 2 反応帯域と、第 2 反応帯域の下流にあり且つ反応を停止させる第 3 反応帯域とを有するカーボンブラック製造装置を使用し、第 1 反応帯域の平均温度を燃料の着火温度以上とし且つ酸素含有ガス供給流と反応炉壁面との間に再循環流を形成しながら燃焼させることを特徴とするカーボンブラックの製造方法。

【請求項 1 6】第 1 反応帯域において、燃料供給口および酸素含有ガス供給口が各々独立に距離を隔てて同一側に開口しているカーボンブラック製造装置を使用する請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】第 1 反応帯域内の反応炉壁面が酸化雰囲気である請求項 1 5 又は 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】第 1 反応帯域の平均温度が 1 6 0 0 ℃ 以上である請求項 1 5 ～ 1 7 の何れかに記載の方法。

【請求項 1 9】原料炭化水素供給口近傍の酸素濃度が 3 % 以下である請求項 1 5 ～ 1 8 の何れかに記載の方法。

【請求項 2 0】燃料供給口と酸素含有ガス供給口とを各々独立に距離を隔てて炉内の同一側に開口させ、燃料および酸素含有ガスを連続して供給し、燃料供給口から供給される燃料流の中心線と酸素含有ガス供給口から供給される酸素含有ガス流の中心線との交点から酸素含有ガス供給口先端までの距離が、酸素含有ガス供給口の開口径の 2 倍以上であることを特徴とする炉内燃焼装置。

【請求項 2 1】酸素含有ガス供給口中に更に燃料供給口を有する請求項 2 0 に記載の装置。

【請求項 2 2】反応炉内に開口した酸素含有ガス供給口の形状が非円形である請求項 2 1 又は 2 1 に記載の装置。

【請求項 2 3】燃料流と酸素含有ガス流との交点と、燃料供給口先端との距離が燃料供給口の開口径の 3 0 倍以上である請求項 2 0 ～ 2 2 の何れかに記載の炉内燃焼装置。

【請求項 2 4】少なくとも炉内壁面の一部がマグネシア系耐火物である請求項 2 0 ～ 2 3 の何れかに記載の装置

【請求項 2 5】請求項 2 0 ～ 2 4 の何れかに記載の炉内燃焼装置を使用することを特徴とする炉内燃焼方法。

【請求項 2 6】酸素含有ガス流の流速が 6 0 m / s 以上である請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】平均燃焼温度が 1 6 0 0 ℃ 以上である請求項 2 5 又は 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】燃焼炉内壁面が酸化雰囲気である請求項 2 5 ～ 2 7 の何れかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンブラックの製造装置および製造方法ならびに炉内燃焼装置および炉内燃焼方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

従来から、カーボンブラックは、表面積、粒径、吸油量、ストラクチャ構造、pH、黒度、着色力、硬度などの諸特性に応じ、印刷用インク、塗料顔料、充填剤、補強用添加剤、耐候性改善剤などに広く使用されている。例えば、樹脂着色剤、印刷インキ、塗料において、着色剤として使用されるカーボンブラックは、黒度、分散性、光沢、着色力、分散性に優れたものが求められ、また、主に自動車用タイヤのゴム組成物補強剤として使用されるカーボンブラックは耐摩耗性に優れたものが求められている。

## 【 0 0 0 3 】

カーボンブラックは、通常、一次粒子とそれらの集合体である凝集体で構成されており、これらがカーボンブラックの特性に影響を与えている。例えば、黒度、着色力などは、特開昭 5 0 - 6 8 9 9 2 号公報などに開示されている様に、カーボンブラックの一次粒子径への依存性が大きく、一次粒子径が小さくなる程に高黒度となることが知られている。また、この様なカーボンブラックをタイヤの補強剤として使用した場合には、高度の耐摩耗性を示すことも知られている。更には、カーボンブラック凝集体が小さく、一次粒子径や凝集体径の分布がシャープである程に高黒度で分散性が良いことも知られている。

## 【 0 0 0 4 】

カーボンブラックの製造方法としては、ファーネス法、チャンネル法、サーマル法、アセチレン法などが知られており、一般的な製造方法としてはファーネス法が挙げられる。この方法は、例えば円筒状のカーボンブラック製造装置（反応炉）を使用し、当該反応炉の第 1 反応帯域に炉軸に対して水平方向または垂直方向に空気などの酸素含有ガスと燃料を供給し且つ燃焼させ、得られた燃焼ガス流を炉軸方向の下流に設置された縮小された断面積を持つ第 2 反応帯域に移動させ、当該ガス流中に原料炭化水素（原料油）を供給し反応させてカーボンブラックを生成させ、更に、その下流にある第 3 反応帯域でガス流に冷却水の噴霧などで



ガスを急冷して反応を停止させる方法である。

【0005】

より詳しく言えば、第2反応帯域中のガス流中に原料炭化水素を供給し、ガスの運動および熱エネルギーで液状の原料炭化水素を霧化させ、必要に応じて第2反応帯域中にチョーク部などを設け、このチョーク部やその前後にて生ずるガス流の乱流による混合などによって燃焼ガスの熱エネルギーを効率良くカーボンブラック生成反応に利用する。そして、カーボンブラックは次の様にして生成すると考えられている。すなわち、原料炭化水素が燃焼ガス流と接触し熱分解した後、縮合し、液滴へ凝集し、核となる前駆体が形成され、一次粒子が生成する。その後、斯かる一次粒子の相互の衝突を経て融着炭化することにより、カーボンブラック（凝集体）が生成する。

【0006】

ところで、例えば上述のファーネス法において小粒子径のカーボンブラックを得るためには、燃焼ガス流に対して注入する原料炭化水素量を少なくすることが知られている。しかしながら、当然のことながら、注入量を少なくするとカーボンブラックの生産性が低下する。そこで、従来から、生産性を低下させずに小粒子径のカーボンブラックを得る方法として、原料炭化水素注入域のガス温度を高くして効率的に生産する方法が行われている。

【0007】

カーボンブラックの生成において、上述の一次粒子の形成は高温でより速く進み、生成する一次粒子径は小さくなる。また、炭化速度も速くなるため、一次粒子同士が衝突し凝集体となって固まるまでの時間も短くなり、凝集体も小さくなる。従って、第2反応帯域の温度は原料炭化水素が均一に気化・熱分解するために、更には、小粒子径のカーボンブラックを得るため、充分な程度の高湿雰囲気とすることが重要である。

【0008】

また、上記においては、燃焼ガス中の酸素濃度を出来るだけ抑制することが重要である。これは、ファーネス法においては原料炭化水素の一部が燃焼（部分燃焼）して歩留まりが低下することがあるため、燃焼ガス中の酸素濃度を1～5%

程度と低く抑えて部分燃焼を抑制するからである。つまり、酸素濃度が少ない程に最終的な排ガス中の一酸化炭素（CO）の濃度が少なくなり、CO濃度が少なくなるということは燃焼反応において二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の発生割合が増加していることを意味し、燃焼反応における発熱量が増加し、燃焼ガスの高温化が図れる。

## 【0009】

また、余剰酸素がCO<sub>2</sub>になる場合の反応は $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 、COになる場合の反応は $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ で表されるが、式より明らかな様にCOになる方が2倍の炭素を消費する。よって、燃焼ガス中残存酸素濃度を少なくし、生成するCOを減らすことにより、歩留まりも大幅に改善することが出来る。

## 【0010】

上述の様に、カーボンブラックの生成反応において、酸素濃度が少ないと、原料炭化水素の部分燃焼が少ないため、歩留まりが向上すると共にカーボンブラックが生成する領域の雰囲気が一様に保たれるため、一次粒子径や凝集体径分布がシャープなカーボンブラックを得ることができる。要するに、カーボンブラックの製造においては、原料炭化水素供給位置におけるガスの温度を高温化することが、小粒子径で且つ粒子径分布や凝集体径分布がシャープな高品質な製品を生産性を落とさずに、歩留まり良く製造することにつながるのである。

## 【0011】

原料炭化水素注入域のガス温度を高温化するためには、第1反応帯域である燃焼部においてより高温の燃焼を行わせれば良く、この方法として、燃焼用空気に酸素富化空気を使用する等の方法がよく知られている。しかしながら、従来の方法で燃焼させた場合、燃焼部の断熱火炎温度は原料炭化水素注入域のガス温度よりも遥かに高い温度となる。例えば、原料炭化水素注入域の温度を1800℃以上に保とうとすると、燃焼部における断熱火炎温度は2000℃以上の高温となり、炉を構成する耐火物が損傷し安定的な連続運転は不可能となってしまふ。

## 【0012】

また、酸素濃度を低下させて第1反応帯域の空気比を1付近にすると、燃焼部において、所謂「煤（すす）」が発生し易くなり、製品であるカーボンブラック

の粒径分布がばらつき、品質が低下するという問題が生ずる（ここで、空気比とは供給する燃料についての理論燃焼空気量に対する実際の供給空気量の割合を示す）。更には、燃焼温度を高温度化すると排出ガス中の窒素酸化物（以下、「 $\text{NO}_x$ 」という。）濃度も高くなり、環境上好ましくないという問題も生ずる。

## 【0013】

一方、燃焼方法自体については、一般的な工業用加熱炉において、通常の燃焼に比べて十分に熱発生速度が低速な酸化発熱反応を伴い、平均熱流束を最大熱流束に近づけて $\text{NO}_x$ を抑制する燃焼方法として、いわゆる高温空気燃焼法が知られている。

## 【0014】

例えば、特開平10-38215号公報には、少なくとも燃焼反応直前には通常の空気よりも遥かに酸素濃度が低く、かつその酸素濃度における混合気の燃焼安定限界温度以上の高温希釈空気あるいはそれに相当する酸化剤で十分に低速な酸化発熱反応下に拡散燃焼させるバーナー燃焼方法が開示されている。具体的には、図示されている様に、予め高温空気を窒素で希釈後、高温予熱空気流に直角方向から燃料噴流が流入する交差流れ系が行われている。そして、燃焼用酸化剤である希釈空気の温度が高温度であれば、酸素の濃度を低くしても燃焼が成立することが記載されている。

## 【0015】

更に、燃焼用空気の温度を従来の排ガス再循環燃焼方法で使用されていたよりも遥かに上げながら空気比を変えず、燃焼用酸化剤としての酸素濃度を通常の空気よりも遥かに低くして行くと、それがあつた条件に達した際、酸化発熱反応が通常の空気を使用した場合に比べて非常に遅いにも拘らず安定して燃焼する現象が起こり、その際には火炎の可視発光色中に緑色のスペクトル成分を出す炭化水素系燃料の燃焼反応中間生成物の割合の増加が認められる結果、火炎が通常燃焼時の青色よりも緑色がかかる（緑色化する）という現象を知見するに至っている。

## 【0016】

しかしながら、上記の公報にはカーボンブラックの製造方法に関する記載はなく、また、高温空気燃焼を生じさせる手段として、予め1000℃程度の高温に

予熱され希釈された酸化剤を使用して燃焼させる方法が採用されている。ここで、一般的に反応炉内に供給する空気を高温に予熱する方法としては、所謂リジェネレイティブバーナーを使用する方法が知られている。具体的には、内部に蓄熱体を備えた1対のバーナーにおいて、空気供給・排ガス吸引を交互に切替えて繰り返すことにより、蓄熱体により炉内に供給する空気を予め高温化する方法である。また、酸素濃度を希釈する方法としては、排ガスを再循環させたり、窒素などの不活性ガスで希釈する方法があり、同公報においても、予め高温空気を窒素で希釈して使用している。

## 【0017】

しかしながら、上記の様な方法、つまり高温の予熱空気を得る方法として、吸気切り替えによる燃焼方法は、局所的な燃焼ガスの温度が時間的に変化する。従って、斯かる方法をカーボンプラック製造炉に適用した際には、安定した品質のカーボンプラック製造が困難となる場合がある。また、酸素濃度を希釈する方法として、排ガスを再循環させたり、窒素などの不活性ガスで希釈する方法は、設備上コストが掛かりカーボンプラックの製造炉として好ましくない。

## 【0018】

更に、先述の特開平10-38215号公報の【0026】段落には、所定の温度で且つ所定の酸素濃度に希釈された高温希釈空気・酸化剤を経済的かつ容易に供給する手段の一つとして、高温の空気を高速で炉内へ噴射することによって炉内排ガスを巻き込み、燃料と接触する前に酸素濃度を希釈する方法が挙げられている。しかしながら、ここでは高温の空気を希釈する方法が述べられているだけであり、高速で炉内へ噴射することにより、空気の温度を1000℃程度の高温に加熱することは述べられておらず、また、同公報の【0027】段落における「高速の空気噴流にどの程度の排ガスが巻き込まれているかは予測ないし計算できず、燃焼反応直前の希釈空気の酸素濃度および温度を所定の値に設定することは困難である。」という記述から明らかな通り、いわゆる炉内燃料直接噴射法により、高温空気燃焼を生じさせることは炉やバーナーの設定などでは大変困難である。

## 【0019】

先述した様に、工業用加熱炉において $\text{NO}_x$ を抑制する別の燃焼方法として、炉内燃料直接噴射法が知られている。詳しくは、燃焼用空気と燃料を独立したノズルから炉内に噴射し、その噴出エネルギーによる自己排ガス再循環効果によって、周囲の燃焼ガスを吸引し燃焼用空気の酸素濃度の低減と、燃焼時の火炎温度の低下をもたらせる方法である。

## 【 0 0 2 0 】

上記の炉内燃料直接噴射法として、特許第 2 6 8 3 5 4 5 号公報には空気供給口と燃料供給口とを距離を持たせて各独立して炉内に同じ方向に開口させると共に、空気流と周囲炉壁との間に再循環領域が形成される様に、空気供給口を、炉壁から空気供給口の開口径の 1.5 倍以上の距離を隔てて配置させる炉内燃焼方法が記載されている。

## 【 0 0 2 1 】

しかしながら、上記の公報には、工業用加熱炉において火炎温度を低下させて $\text{NO}_x$ の生成を抑えた炉内燃焼方法が記載されているのみであり、炉を構成する耐火物を損傷させることなく、極力高温で、空気比 1 付近で燃焼させる方法については全く記載がなく、用途についてもガラス溶融炉について記載があるのみであり、カーボンブラック製造炉に関しては全く記載がない。

## 【 0 0 2 2 】

また、上記の公報第の 5 欄には、「炉内には周囲炉壁よりも低温の被熱物（鋼材、溶融金属など）が存在しているため、炉内空間での火炎発生と同時にこれら低温物体に放射伝熱され、火炎温度が低下し、この面からも $\text{NO}_x$ 発生レベルを低下させる効果が得られる」との記述があるが、カーボンブラックの製造においては極力高温で原料炭化水素を燃焼させることが効率向上の面から重要であるため、火炎温度が低下することはカーボンブラックの製造方法においては好ましくないと考えられていた。

## 【 0 0 2 3 】

また、上記の公報に記載されている様な炉内直接噴射法においては、そもそも火炎温度を低下させて $\text{NO}_x$ 発生を抑えることは記載されてはいるが、高温空気燃焼についての記載は全く見受けられず、炉内の燃焼温度についても、その実施

例を見る限りにおいて1500℃程度と低く、従来より知られている様な燃料の自己着火温度（例えば天然ガスを燃料に使用した際は900℃程度）以上～1500℃程度と低い温度しか再現できていない。

## 【0024】

上記の問題を解決するため、炉内燃料直接噴射法において、燃焼用空気の温度を燃料の自己着火温度以上にするため、空気を炉内に供給する前に予め蓄熱体に蓄えられた熱により空気を予熱する、所謂リジェネレイティブバーナーとの組合せも提案されている。

## 【0025】

しかしながら、上記の様な方法、つまり吸気切り替えによる燃焼方法では、前述の様に、局所的な燃焼ガスの温度が時間的に変化する。従って、斯かる方法をカーボンブラック製造炉に適用した際には、安定した品質のカーボンブラック製造が困難となる場合がある。

## 【0026】

一方、反応炉に酸素含有ガスと燃料とを独立に供給するカーボンブラックの製造方法は、特公昭31-2167号公報に記載されている。しかしながら、同公報は、高価なガス状原料炭化水素を原料とするカーボンブラック（ガスブラック）の製造炉（反応炉）を改造し、安価な原料である液状炭化水素を使用したカーボンブラック（オイルブラック）の製造方法であって、反応炉やこれを構成する炉壁耐火物を損傷させることなく、極力高温であり、空気比1付近で且つ排出NOxレベルを抑えたカーボンブラックの製造方法に関しては全く記載がない。また、同公報に記載の燃焼方法では、酸素含有ガスと燃料の供給口の距離が近いために、炉内燃料直接噴射法の最大の特徴である自己排ガス再循環効果は生じない。

## 【0027】

## 【発明が解決しようとする課題】

上述の様に、より小粒子径で凝集体径のシャープなカーボンブラックを効率よく製造するに当たり、燃焼部における反応炉壁構築耐火物の損傷を抑え、極力高温で且つ空気比1付近で燃料を完全燃焼させ、しかも、排出NOxをも抑えたカ

ーポンブラックの製造装置および製造方法を開発することが課題となっていた。

【0028】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、カーボンブラックの製造に最適な燃焼部の炉内構造を種々検討した結果、第1反応帯域において空気供給口と燃料供給口を距離を隔てて独立して配置し、且つ炉内に同じ方向に開口させる構造とし、前記空気供給口と燃料供給口から、燃焼用空気と燃料をそれぞれ独立して炉内に噴出させて燃焼させることによって、第1反応帯域における燃焼温度を下げずに温度分布ムラのみを抑制されること、つまり、燃焼のピーク温度を下げ第1反応帯域の燃焼状態分布の平滑化が促進され、反応炉内の構築耐火物を損傷させることなく、しかも、2000℃以上の高温で且つ空気比1付近で、更に低NO<sub>x</sub>で安定的に完全燃焼させることが出来るとの知見を得た。また、前記空気供給口内に別の燃料供給口を内蔵させる構造とし、前記燃料供給口から供給する燃料と空気供給口内の燃料供給口から供給する燃料の割合を制御することにより、燃焼状態が制御できるとの知見を得た。

【0029】

本発明に係るカーボンブラックの製造装置および方法は、その燃焼部の燃焼方法に高温空気燃焼法と燃料炉内直接噴射法の両者の長所を同時に取り入れ、リジエネレイティブバーナー等の切替式の装置を使用することなく、空気と燃料の炉内への独立供給のみで、燃焼用空気が燃料と出会う前に、その空気の温度を燃料の自己着火温度以上で且つかつ酸素濃度を低減させる、いわゆる高温空気燃焼を可能にしたものであり、それらの要旨は次の(1)～(4)に記載の通りである。

【0030】

(1) 反応炉内に酸素含有ガスと燃料とを供給し且つ燃焼させて燃焼ガス流を形成させる第1反応帯域と、第1反応帯域の下流にあり、燃焼ガス流に原料炭化水素を供給する原料炭化水素供給口を有し且つ原料炭化水素を反応させてカーボンブラックを生成させる第2反応帯域と、第2反応帯域の下流にあり且つ反応を停止させる第3反応帯域とを有するカーボンブラック製造装置であって、第1反応

帯域において燃料供給口と酸素含有ガス供給口とが各々独立に距離を隔てて反応炉の同一側に開口していることを特徴とするカーボンブラック製造装置。

【 0 0 3 1 】

(2) 上記の製造装置を使用することを特徴とするカーボンブラックの製造方法。

【 0 0 3 2 】

(3) 反応炉内に酸素含有ガスと燃料とを供給し且つ燃焼させて燃焼ガス流を形成させる第1反応帯域と、第1反応帯域の下流にあり、燃焼ガス流に原料炭化水素を供給する原料炭化水素供給口を有し且つ原料炭化水素を反応させてカーボンブラックを生成させる第2反応帯域と、第2反応帯域の下流にあり且つ反応を停止させる第3反応帯域とを有するカーボンブラック製造装置を使用し、第1反応帯域において高温空気燃焼によって燃焼ガス流を形成することを特徴とするカーボンブラックの製造方法。

【 0 0 3 3 】

(4) 各々独立に距離を隔てて且つ好ましくは同一側に開口した燃料供給口および酸素含有ガス供給口より燃料と酸素含有ガスとを反応炉内に供給し且つ燃焼させて燃焼ガス流を形成させる第1反応帯域と、第1反応帯域の下流にあり、燃焼ガス流に原料炭化水素を供給する原料炭化水素供給口を有し且つ原料炭化水素を反応させてカーボンブラックを生成させる第2反応帯域と、第2反応帯域の下流にあり且つ反応を停止させる第3反応帯域とを有するカーボンブラック製造装置を使用し、第1反応帯域の平均温度を燃料の着火温度以上とし且つ酸素含有ガス供給流と反応炉壁面との間に再循環流を形成しながら燃焼させることを特徴とするカーボンブラックの製造方法。

【 0 0 3 4 】

また、本発明者らは、燃焼部の炉内構造を種々検討した結果、炉内に空気供給口と燃料供給口を距離を隔てて独立して配置し且つ炉内に同じ方向に開口させる構造とし、前記空気供給口と燃料供給口から、燃焼用空気と燃料をそれぞれ独立して炉内に噴出させて燃焼させる炉内燃料直接噴射法を改良することによって、切替式のリジェネレイティブバーナーを使用せず炉内に高温空気燃焼を起こさせ



ることが出来るとの知見を得た。また、前記空気供給口内に別の燃料供給口を内蔵させる構造とし、前記燃料供給口から供給する燃料と空気供給口内の燃料供給口から供給する燃料の割合を制御することにより、燃焼状態が制御できるとの知見を得た。

## 【 0 0 3 5 】

本発明の炉内燃焼装置および炉内燃焼方法は、高温空気燃焼法と燃料炉内直接噴射法の両者の長所を同時に取り入れ、リジェネレイティブバーナー等の切替式の装置を使用することなく、空気と燃料の炉内への独立供給のみで、燃焼用空気が燃料と出会う前に、その空気の温度を燃料の自己着火温度以上で且つかつ酸素濃度を低減させる、いわゆる高温空気燃焼を可能にしたものであり、それらの要旨は次の（５）及び（６）に記載の通りである。

## 【 0 0 3 6 】

（５）燃料供給口と酸素含有ガス供給口とを各々独立に距離を隔てて炉内の同一側に開口させ、燃料および酸素含有ガスを連続して供給し、燃料供給口から供給される燃料流の中心線と酸素含有ガス供給口から供給される酸素含有ガス流の中心線との交点から酸素含有ガス供給口先端までの距離が、酸素含有ガス供給口の開口径の２倍以上であることを特徴とする炉内燃焼装置。

## 【 0 0 3 7 】

（６）上記の炉内燃焼装置を使用することを特徴とする炉内燃焼方法。

## 【 0 0 3 8 】

## 【発明の実施の形態】

先ず、本発明に係るカーボンブラックの製造装置および方法について説明する。図１は本発明に係るカーボンブラック製造装置の一例の全体概略断面図、図２は酸化ガス導入用ノズルと燃料導入ノズルの配置説明図、図３は、本発明に係るカーボンブラックの一例の部分概略断面図、図４は、本発明に係るカーボンブラックの他の一例の部分概略断面図（及び後述する本発明に係る炉内燃焼装置の一例の部分概略断面図）である。

## 【 0 0 3 9 】

本発明に係るカーボンブラックの製造装置は、第１反応帯域、第２反応帯域およ

び第3反応帯域を有するカーボンプラック製造装置であって、原料炭化水素を導入することによりカーボンプラックを製造する、いわゆるファーンズ法に関するものである。

## 【0040】

本発明のカーボンプラック製造装置（反応炉）は、燃焼ガス流を形成させる第1反応帯域（1）、第1反応帯域（1）で形成された燃焼ガス流方向（以下、「軸方向」ということがある。）の下流にあって、そこで形成された燃焼ガス流に原料炭化水素を供給し、反応させてカーボンプラックを生成させる第2反応帯域（2）、更に、第2反応帯域の下流にあって該反応を停止させる第3反応帯域（3）をこの順に有する。

## 【0041】

## [第1反応帯域について]

第1反応帯域（1）では、一般に燃料供給口（5）から燃料炭化水素を、酸素含有ガス供給口（6）から酸素含有ガスを供給し、これらを燃焼させることで高温の燃焼ガス流を反応炉の下流に向かって発生させる。酸素含有ガスとしては空気、酸素ガスまたはこれらに窒素ガス等の不燃性ガスを任意の割合で混合したガスを使用することが出来、入手のし易さ等の理由から空気が好ましい。また、特に燃焼温度を上げるため、空気に酸素を富化した酸素富化空気を使用する場合もある。特に高温燃焼における $\text{NO}_x$ の発生を抑えるためには、純酸素を使用してもよい。一方、安定した高温空気燃焼を維持するため、後述する様に酸素含有ガス供給口に燃料供給口を設け、酸素含有ガスの一部を通常燃焼させることにより、酸素含有ガスの温度を上げ且つ酸素濃度を低下させてもよい。燃料炭化水素としては、水素、一酸化炭素、天然ガス、石油ガス等の燃料ガス、重油などの石油系液体燃料、クレオソート油などの石炭系液体燃料を使用することが出来る。中でも、本発明で使用する燃料炭化水素としては燃料ガスが好ましい。

## 【0042】

燃料供給口（5）及び酸素含有ガス供給口（6）は、各々独立に距離を隔てて反応炉の同一側に開口している。反応炉内に開口している各供給口の形状は任意であり、略円形、楕円状、三角・四角状などの多角形状やひょうたん型などの不

定形であってもよい。本発明者らの知見によれば、円形よりも、長円径や長方形の様に長径と短径を持つ形状の方が、酸素含有ガスの加熱や希釈の速度がより速まる。従って、燃料供給口（５）としては、楕円状や略円形が好ましく、酸素含有ガス供給口（６）としては、スリット状などの長形状が好ましく、これらを組み合わせるのが特に好ましい。

## 【0043】

燃料供給口（５）と酸素含有ガス供給口（６）の配置は、各々独立に距離を隔てて反応炉の同一側に開口していれば任意である。燃料の負荷やバーナー本数などの炉設計条件により、図２（Ａ）～（Ｅ）に示す様ないろいろな配置を採ることが出来るが、特に、図２（Ｄ）の様に、各々の供給口を反応炉の軸方向断面の中心を円心とする同一または同心円周上に、周方向に交互に配置するならば、炉内燃焼状態がより均一となるので好ましい。この際に、酸素ガス供給口（６）の形状が長径および短径を持つ様な場合には、長径から延びた直線が円の中心を通る様に配置するのが好ましい（図２（Ｅ）参照）。また、何れの供給口も、その開口端部が反応炉内の壁面と略同一平面上にあっても、突出していてもよいが好ましくは略同一平面上がよい。

## 【0044】

燃料供給口（５）及び酸素含有ガス供給口（６）の各々の開口径 $D_f$ と $D_a$ は任意であるが、燃焼の負荷とバーナーの本数などを考慮し、燃料および酸素含有ガスの出口流速が後述する所定の流速となる様に決定する。ただし、それぞれの供給口の形状が円でない場合は、それぞれの形状の面積に相当する円の直径を開口径とする。

## 【0045】

燃料供給口（５）及び酸素含有ガス供給口（６）の距離、角度、流速などは大変重要である。これらの要素を後述する範囲に調整することにより、「少なくとも燃焼反応直前には通常の空気よりもはるかに酸素濃度が低く且つその酸素濃度における混合気の燃焼安定限界温度以上の高温希釈空気あるいはそれに相当する酸化剤で十分に低速な酸化発熱反応下に拡散燃焼させる」という高温空気燃焼の要件を満たすことが出来るのである。

## 【 0 0 4 6 】

図 3 及び図 4 に示す、燃料供給口 (5) 及び酸素含有ガス供給口 (6) の距離 (両開口部の中心間距離)  $D_x$  は、 $D_x \geq D_a$  とすることが好ましい。 $D_x$  が上記の範囲未満では、酸素含有ガスが炉内に供給されてから燃料と混合するまでの時間が短く、高温空気燃焼の要件を満たさない場合があるからである。

## 【 0 0 4 7 】

酸素含有ガス供給口 (6) の開口径  $D_a$  と反応炉内の炉壁との最短距離  $D_w$  は、燃焼ガス流と炉壁との間に再循環ガス流を生じ易くなるという観点から、 $D_w \geq 1.5 D_a$  となる様に配置することが好ましい。しかしながら、炉壁材質としてマグネシア系耐火物などの還元雰囲気において強度や耐摩耗性が低下する耐火物などを使用する場合には、耐火物保護の観点から  $D_w$  を  $D_w < 1.5 D_a$  となる様に配置することが好ましい。また、この場合、特に酸素含有ガス供給口 (6) の形状が長径  $D_L$  と短径との比が 2 : 1 以上の長方形または楕円形で且つ長辺  $D_L$  に比べて短辺が炉壁に近接する様に、また、酸素含有ガス供給口 (6) と炉壁との距離を近づけ、 $D_w < 1.5 D_L$  となる様に配置すると、壁面近傍が酸化雰囲気となるので好ましい。この様な配置は、使用する炉材、燃焼温度などの条件によって適宜決めればよい。

## 【 0 0 4 8 】

燃料供給口 (5) 及び酸素含有ガス供給口 (6) から反応炉内に供給される燃料流および酸素含有ガス流は、各々の開口端部から、各供給口が配置されている炉壁面に対して任意の角度で供給してよいが、好ましくは略垂直となる様に、更には、供給される燃料および／または酸素含有ガスが開口端部から流の中心から略同心円状に拡散する様に供給するのが好ましい (図 3 参照)。

## 【 0 0 4 9 】

上記の場合、燃料が酸素含有ガスと衝突する迄の距離  $L_f$  と燃料供給口 (5) の開口径  $D_f$  とは、 $L_f \geq 30 D_f$ 、特に  $L_f \geq 35 D_f$  の関係にあるのが好ましい。この様にすることにより、燃料が酸素含有ガスと出会う前に、炉内の燃焼ガスによってより燃焼し易い燃料に改質されるので好ましい。ただし、余り  $L_f$  が大き過ぎると、炉内において燃焼が行われない場合があるため、 $L_f \leq 100$

$D_f$  がよい。このさい、一般的に燃料供給口 (5) は非常に小さく、燃料流の拡散は酸素含有ガスの拡散に比べて無視できるため、 $L_f$  は燃料流中心線に沿った距離で考えてよい。なお、燃料と衝突する際の酸素含有ガスが存在する範囲は、酸素含有ガスの噴流の中心線に垂直な面内において、中心軸方向の流速が中心軸の流速の 5 % となる範囲を指す。

## 【 0 0 5 0 】

燃料流と酸素含有ガス流とが反応炉内で接触・混合する場合においては、各々の流れの中心線の交点から酸素含有ガス供給口 (6) の先端までの距離  $L_a$  と、酸素含有ガス供給口 (6) の開口径  $D_a$  とが、 $L_a \geq 2 D_a$  の関係にあるのが好ましい (図 4 参照)。こうすることにより、「少なくとも燃焼反応直前には通常の空気よりも遥かに酸素濃度が低く且つその酸素濃度における混合気の燃焼安定限界温度以上の高温希釈空気あるいはそれに相当する酸化剤で十分に低速な酸化発熱反応下に拡散燃焼させる」という高温空気燃焼の要件を満たすことが出来る。

## 【 0 0 5 1 】

また、本発明の要件を満たす範囲においては、例えば酸素含有ガス供給口 (6) 中に更に燃料供給口 (5) を設けてもよい。これは、炉の立ち上げ時など、炉内の温度が低温で十分な高温空気燃焼が起こらない条件の場合、または、高温であっても炉内の燃焼温度などを制御したい場合などに、この酸素含有ガス供給口 (6) 中に設置された燃料供給口 (5) から燃料を供給し、局所的に高温空気燃焼ではない、通常燃焼を起こさせることにより、炉内の燃焼状態を制御し、より安定な操作を行うことが出来るからである。

## 【 0 0 5 2 】

反応炉内に供給される酸素含有ガス流および燃料流の流速は適宜選択すると共に反応炉内の温度変化などに応じて調整すればよいが、炉内ガスによる燃焼改質および高温空気燃焼の観点から、燃料流の流速は好ましくは  $80 \sim 200 \text{ m/s}$ 、また、酸素含有ガス流の流速は、通常  $30 \sim 200 \text{ m/s}$ 、好ましくは  $60 \sim 150 \text{ m/s}$  とされる。また、炉内の燃焼温度も重要で、少なくとも  $1600^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $1800^\circ\text{C}$  以上、更には  $2000^\circ\text{C}$  以上とするのが好ましい。

この様な高温での燃焼は従来一般的に使用されているアルミナ系耐火物などの材料では耐熱的に問題がある場合あり、その様な場合はマグネシア系耐火物などのより耐火温度の高い材料で炉を構成すればよい。

## 【 0 0 5 3 】

上記の条件で燃料および酸素含有ガスを炉内に供給すると、炉内燃料直接噴射法により、炉内に高温空気燃焼の状態を作り出すことが出来る。高温空気燃焼では、炉内において酸素含有ガスが少なくとも燃料と接触する前に、炉内排ガスを巻き込んで、酸素含有ガスの温度が燃料の自己着火温度以上、酸素濃度が十分に希薄な状態（5%程度以下）にする必要がある。ここで、燃焼反応直前の酸素含有ガスの実際の酸素濃度および温度を測定する直接的な手段はないが、コンピュータを使用した数値シミュレーション等の方法によって確認することが出来る。

## 【 0 0 5 4 】

また、実際に高温空気燃焼が起こっているか否かは、火炎中に緑色の発光スペクトル成分を出す炭化水素燃料の燃焼反応中間生成物が青色の発光スペクトル成分の燃焼反応中間生成物に対する割合が急激に増加して可視発光色中に多く認められる結果、緑色がかった火炎が形成されことで確認することが出来る。この様な場合は、少なくとも燃焼反応直前には通常の空気よりも遥かに酸素濃度が低く合その酸素濃度における燃焼安定限界温度以上に高温とされた所定の希釈空気と燃料とが混合拡散されて十分に低速な酸化発熱反応下に拡散燃焼（高温空気燃焼）を起こしていると推定できる。

## 【 0 0 5 5 】

また、カーボンブラック製造時の第1反応帯域における平均温度は、得ようとする目的のカーボンブラックによって適宜調整すればよいが、好ましくは1800℃以上、更に好ましくは2000℃以上とされる。これは、燃焼ガスの温度が高温である程にカーボンブラックの生産性が上がるからである。上限は高い程よいが、反応炉の材質による耐熱性を考慮の上決定すればよい。

## 【 0 0 5 6 】

また、最も燃焼反応が活発に行われている第1反応帯域中心部と第1反応帯域出口部における燃焼温度の差を200℃以下、特に100℃以下とし、炉壁の最

高使用温度付近で炉内の温度分布を小さく燃焼させることにより、燃焼部における反応炉壁構築耐火物の損傷を抑え、原料炭化水素供給位置における温度を極力高温として且つ排出 $\text{NO}_x$ をも抑えて効率的にカーボンブラックを製造することが出来る。そのためには、第1反応帯域にて形成される燃焼ガス流を、高温空気燃焼によって形成するのが好ましい。高温空気燃焼を行うためには、先述の様な本発明の装置を使用して操作を行えばよい。高温空気燃焼によって燃焼ガスを形成することにより、上述した様な高温かつ燃焼温度差の小さい燃焼が行え、効率的なカーボンブラックの製造が行えるのである。

## 【0057】

本発明のカーボンブラック製造装置の様に、第1反応帯域において燃料供給口(5)と酸素含有ガス供給口(6)とが各々独立に距離を隔てて反応炉の同一側に開口させることにより、燃料や酸素含有ガスが反応炉内への自分自身の流入運動量により、お互いが接触・反応して燃焼するより早く、炉内で生ずる再循環ガス流と接触し、混合希釈かつ加熱される。この希釈により、酸素含有ガスは、燃料と接触するより早く酸素濃度が低下し、燃料の自己着火温度以上に加熱され、高温空気燃焼を炉内に生じさせることが出来る。それにより、燃焼のピーク温度のみが低下し、燃焼時の温度ムラが抑制され、第1反応帯域全体の温度分布偏差が小さくなる。また、それと同時に、安定的に燃焼することが可能となり、酸素濃度が低下することによる燃焼の不安定性化をも回避することが出来るため、安定した品質のカーボンブラックを効率よく製造することが出来るのである。

## 【0058】

## [第2反応帯域について]

第2反応帯域では第1反応帯域で形成された燃焼ガス流に原料炭化水素を原料炭化水素供給口(ノズル)から供給し、この原料炭化水素を主に熱分解反応させることによってカーボンブラックを生成させる。

## 【0059】

第2反応帯域においては、大凡以下の過程を経てカーボンブラックが生成すると考えられている。即ち、反応炉内に供給された原料炭化水素は、先ず、気化し、次いで、熱分解し炭化することにより、カーボンブラックとなる。この際、反

応炉内の第2反応帯域における燃焼ガスの流速は、炉内断面積によって100～600[m/s]であり、噴霧などによって炉内に供給された原料炭化水素の液滴は、この流れのガスの運動および熱エネルギーによって液状の原料炭化水素を霧化し、チョーク部(4)に生ずるガス流の乱流による混合などによって燃焼ガスの熱エネルギーを効率良くカーボンブラック生成反応に利用するのである。カーボンブラックは、原料炭化水素が燃焼ガス流と接触し熱分解した後、縮合し、液滴へ凝集し、核となる前駆体が形成され一次粒子が生成する。その後、この一次粒子の相互の衝突を経て、融着炭化し生成すると考えられている。

## 【0060】

第2反応域の長さは、反応炉の大きさ、製造するカーボンブラックの種類などによって適宜選択すればよい。第2反応帯域の形状は、任意であり、第1反応帯域に引き続いて同様な径の反応炉であってもよいが、一般的には図1に示す様な燃焼ガスの進行方向に向かって径が減少する形状であり、後述する第3反応帯域において径を拡大する前に、径の小さなチョーク部(4)を有する構造となっている。

## 【0061】

チョーク部(4)の長さは、目的とするカーボンブラックの粒子径などにより適宜選択することができる。一般に粒子径の大きいカーボンブラックを得る場合ほど、開口径、長いチョーク部(4)が必要であり、一般的な小粒子径(12～13nm)のカーボンブラックの場合は、最低500mm以上有れば充分であるが、20nm程度のカーボンブラックの場合は、最低700mm以上、好ましくは500mm～3000mmである。この範囲とすることにより、得られるカーボンブラックにおいては中心径に比して1.3倍以上の大きな凝集体の含有率を特に小さくすることが出来る。なお、3000mmを超えても格別の効果が得られるわけではないため、装置建設の経済上は3000mm以下の長さとするればよい。

## 【0062】

チョーク部(4)の長さは400mm以上とするのが好ましい。これにより、得られるカーボンブラックにおいて大凝集体含有率を特に小さくすることが出来



る。その理由は、原料炭化水素が噴霧されカーボンブラックの生成が完了するまでの間に、流路の断面形状が変化することによる流れの乱れの影響を受けずにすむためであると考えられる。チョーク部（４）の具体的な長さ、原料炭化水素供給口からチョーク部（４）の出口までの距離は、目的とするカーボンブラックの特性などに応じて適宜、選択すればよい。なお、チョーク部（４）の出口とはチョーク部（４）の拡大部を指す。

## 【0063】

また、チョーク内部の平滑度は低い程に凝集体および凝集体分布として好適な範囲にあるカーボンブラックを得ることが可能となる。チョーク内壁の滑らかさは、 $\varepsilon = 1\text{ mm}$ 以下がよく、より好ましくは $0.3\text{ mm}$ 以下がよい。ここで、 $\varepsilon$ はチョーク内壁の滑らかさをあらわす指標で、一般的に、等価砂粗さと呼ばれるものである（機械工学便覧 新版 A5編 流体力学 第11章 流路内の流れ 11・2 直管の管摩擦係数）。この等価砂粗さは管内流において管摩擦係数を求めるために定義される値であり、管内壁の粗さを砂粒の大きさと規定して表すもので、日本機械学会により、各種の実用管の等価砂粗さが求められている（日本機械学会編、技術資料管路・ダクトの流体抵抗、（昭54）、32、日本機械学会）。 $\varepsilon$ が $1\text{ mm}$ 以下の滑らかな材料としては、代表的なものとして、ステンレス、銅などの各種金属が挙げられる。ただし、金属を使用する場合は内部燃焼ガスの温度が金属の耐熱温度以上になるため、水冷ジャケット構造などの構造を採用することにより外部から冷却する必要がある。金属以外の材料としては、例えば、SiC、ダイヤモンド、窒化アルミ、窒化珪素、セラミックス系耐火材などがある。

## 【0064】

第2反応帯域の平均温度は、製造するカーボンブラックによって適宜選択すればよいが、原料炭化水素が均一に気化、熱分解するために充分高温雰囲気であることが好ましく、 $1600\sim 1800^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、より好ましくは $1700\sim 2400^{\circ}\text{C}$ である。

## 【0065】

また、第2反応帯域においては、燃焼ガス中の酸素濃度をできるだけ抑制する

ことが好ましい。燃焼ガス中の酸素の存在により、反応帯域すなわち第2反応帯域での原料炭化水素の一部燃焼が起こり、そのため、反応帯域の不均一が生じることがあるからである。燃焼ガス中の酸素濃度は、好ましくは3 vol %以下、更に好ましくは0.05～1 vol %である。

## 【0066】

本発明においては、第1反応帯域と第3反応帯域の間の任意の位置から原料炭化水素を供給すればよく、例えば、反応炉の径が減少している部分に原料炭化水素供給口(7)を設けてもよく、また、チョーク部(4)に原料炭化水素供給口(7)を設けてもよい。また、図示する様に、これらを組み合わせて使用してもよい。原料炭化水素供給口の位置によって、原料炭化水素が導入される位置でのガスの流速、乱流の強さなどを制御できる。例えば、チョーク部(4)入口部付近に原料炭化水素供給口を設置すると、乱流混合の強さが最大の位置に原料炭化水素を供給することになり、カーボンブラック生成反応が均一に速く進み、小粒子径や凝集体径分布がシャープなカーボンブラックを製造するのに適している。

## 【0067】

原料炭化水素としては、従来公知の任意のものを使用することが出来、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族系炭化水素、クレオソート油、カルボン酸油などの石炭系炭化水素、エチレンヘビーエンドオイル、FCCオイル(流動接触分解残渣油)等の石油系重質油、アセチレン系不飽和炭化水素、エチレン系炭化水素、ペンタンやヘキサン等の脂肪族飽和炭化水素などが挙げられ、これらを単独または任意の割合で混合して使用してもよい。

## 【0068】

反応炉内における原料炭化水素供給口の位置は、燃焼ガスの流れ方向の断面円周上に複数設けてもよく、更には、この様な同一円周上に原料炭化水素供給口を複数有する箇所を、燃焼ガスの流れ方向に複数設けてもよい。カーボンブラックの生成反応時間を均一にし、粒子径や凝集体径分布がシャープカーボンブラックを得るためには、同一円周上になるべく多くの原料炭化水素供給口を設置するのが好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

また、原料炭化水素供給口に使用するノズルの型式は適宜選択することが出来るが、小粒子径のカーボンブラックを効率よく得るために、原料炭化水素をより均一に微細に噴霧するためには供給された液を別の流体と共に噴射する2流体ノズル等、ノズルから噴霧された直後の原料炭化水素の初期液滴径が極力小さいものとするのが好ましい。

## 【 0 0 7 0 】

原料炭化水素供給口の開口径、形、炉内への突出具合、燃焼ガス流への供給角度、気液比などの原料炭化水素供給方法、流速、流量、温度などは、適宜選択すればよいが、第2反応帯域に噴霧された原料炭化水素が蒸発する前に炉壁に付着しない様な条件で噴霧することが好ましい。その様に噴霧することにより、カーボンブラック中の異物を低減することが出来る。

## 【 0 0 7 1 】

## 〔第3反応帯域〕

第3反応帯域は、カーボンブラック（反応途中のものも含む）を含んだ燃焼ガス流を1000℃以下、好ましくは800℃以下に冷却するためのものである。具体的には、反応停止流体供給口（ノズル）（8）から水などを噴霧することによって冷却を行う。冷却されたカーボンブラックは、第3反応帯域の先に設けられている捕集バッグフィルター等（図示せず）でガスと分離されて回収される。カーボンブラックの採取方法は、この様なバッグフィルター等、公知の一般的プロセスを使用することが出来る。

## 【 0 0 7 2 】

第3反応帯域は通常、第2反応帯域に比べて反応炉内の径が拡大している。燃焼ガス流れ方向の拡大の程度は任意であり、急激に拡大しても、また、緩やかに拡大してもよいが、拡大部における急激な流れの乱れを抑えるためには緩やかに拡大するのが好ましい。

## 【 0 0 7 3 】

本発明のカーボンブラック製造装置および本発明のカーボンブラック製造方法により、平均粒子径25nm以下であり、遠心沈降法による凝集体ストークス相

当径分布における最大頻度ストークス相当径 $D_{mod}$ と最大頻度ストークス相当径の半値幅の比すなわち $D_{1/2}/D_{mod}$ が0.6以下の、小粒径、小凝集体径で且つ凝集体径分布がシャープなカーボンブラックを効率的に得ることが出来る。更に、PVC黒度を高めるため、平均粒子径20nm以下の、より好ましいカーボンブラックも容易に得ることが出来る。

## 【0074】

次に、本発明に係る炉内燃焼装置および炉内燃焼方法について説明する。前述の図4は、本発明の炉内燃焼装置の一例の断面部分説明図である。すなわち、本発明に係る炉内燃焼装置は、燃料供給口と酸素含有ガス供給口とを各々独立に距離を隔てて炉内の同一側に開口させ、燃料および酸素含有ガスを連続して供給し、燃料供給口から供給される燃料流の中心線と酸素含有ガス供給口から供給される酸素含有ガス流の中心線との交点から酸素含有ガス供給口先端までの距離が、酸素含有ガス供給口の開口径の2倍以上であることを特徴とする。従って、本発明に係る炉内燃焼装置および炉内燃焼方法は、図4に基づいてなされた前述のカーボンブラックの製造装置および製造方法と同じである。

## 【0075】

そして、上記の本発明に係る炉内燃焼装置および炉内燃焼方法によれば、前述の通り、酸素含有ガスや燃料が反応炉内への自分自身の流入運動量により、お互いが接触・反応して燃焼するより早く、炉内で生ずる再循環ガス流と接触し、混合希釈かつ加熱される。この希釈により、酸素含有ガスは、燃料と接触するより早く酸素濃度が低下し、燃料の自己着火温度以上に加熱され、高温空気燃焼を炉内に生じさせることが出来る。それにより、燃焼のピーク温度のみが低下し、燃焼時の温度ムラが抑制される。そして、その結果として、 $NO_x$ の排出レベルも低く抑えることが可能となるのである。

## 【0076】

## 【発明の効果】

以上説明した本発明によれば、より小粒子径で凝集体径のシャープなカーボンブラックを効率よく製造するに当たり、燃焼部における反応炉壁構築耐火物の損傷を抑え、極力高温で且つ空気比1付近で燃料を完全燃焼させ、しかも、排出N

○xをも抑えたカーボンプラックの製造装置および製造方法が提供される。また、本発明によれば、発生するNOxが低レベルであると共に均一な熱流束分布を得ることができる高温空気燃焼を、切替式のリジェネレイティブバーナーを使用せず炉内で起こさせる炉内燃焼装置および炉内燃焼方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るカーボンプラック製造装置の一例の全体概略断面図

【図 2】

酸化ガス導入用ノズルと燃料導入ノズルの配置説明図

【図 3】

本発明に係るカーボンプラックの一例の部分概略断面図

【図 4】

本発明に係るカーボンプラックの他の一例の部分概略断面図（及び本発明に係る炉内燃焼装置の一例の部分概略断面図）

【符号の説明】

- 1：第1反応帯域
- 2：第2反応帯域
- 3：第3反応帯域
- 4：チョーク部
- 5：燃料供給口
- 6：酸素含有ガス供給口
- 7：原料炭化水素供給口
- 8：反応停止流体供給口
- D f：燃料供給口の開口径
- D a：酸素含有ガス供給口の開口径
- D x：燃料供給口と酸素含有ガス供給口の距離（両開口部の中心間距離）
- D w：酸素含有ガス供給口の開口径D aと反応炉内の炉壁との最短距離
- L f：燃料が酸素含有ガスと衝突する迄の距離
- L a：燃料流と酸素含有ガス流との流れの中心線の交点から酸素含有ガス供給口

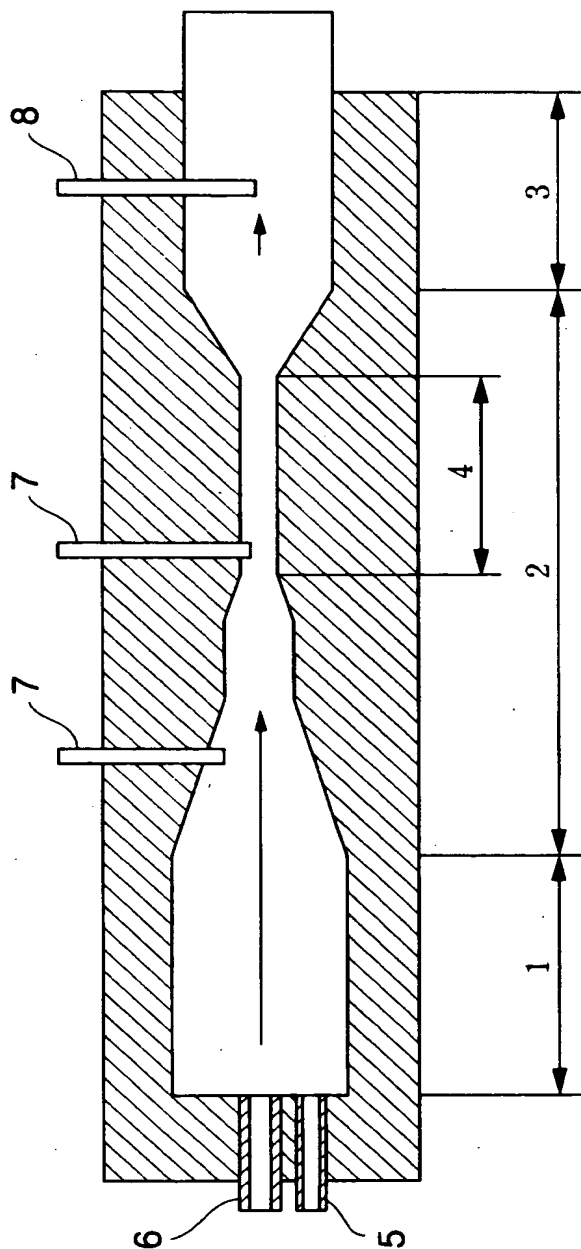
特2000-091726

先端までの距離

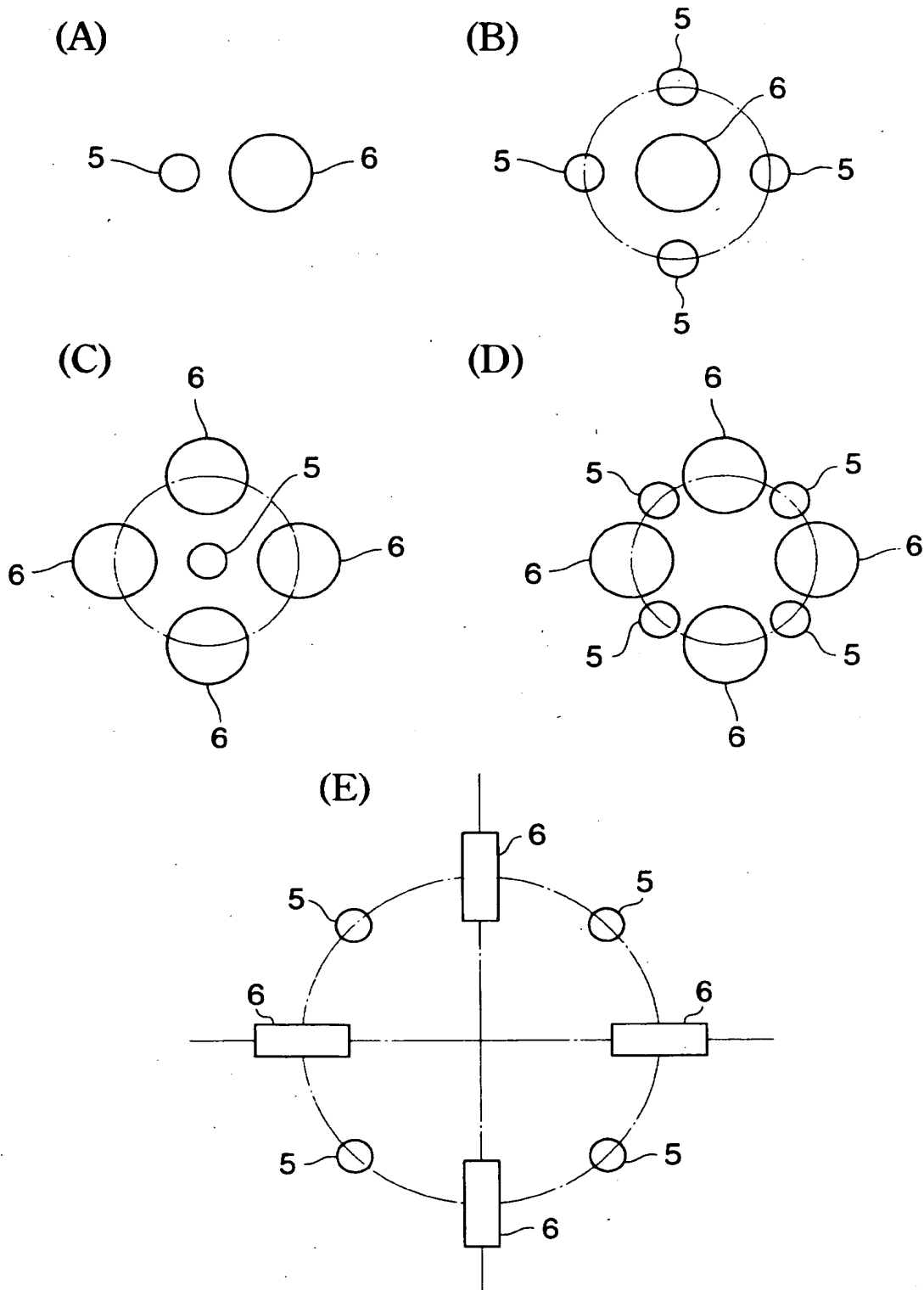
【書類名】

図面

【図 1】

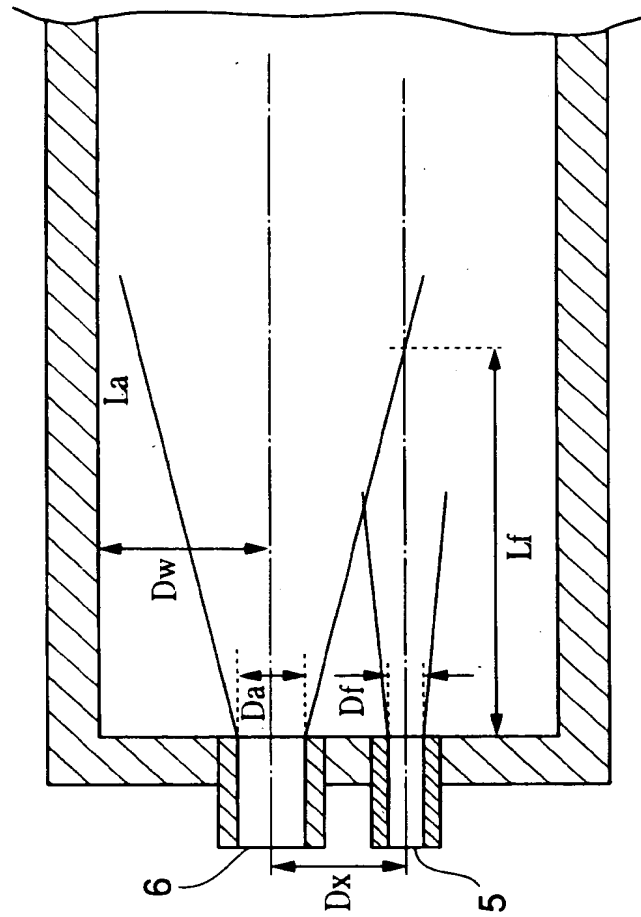


【図 2】

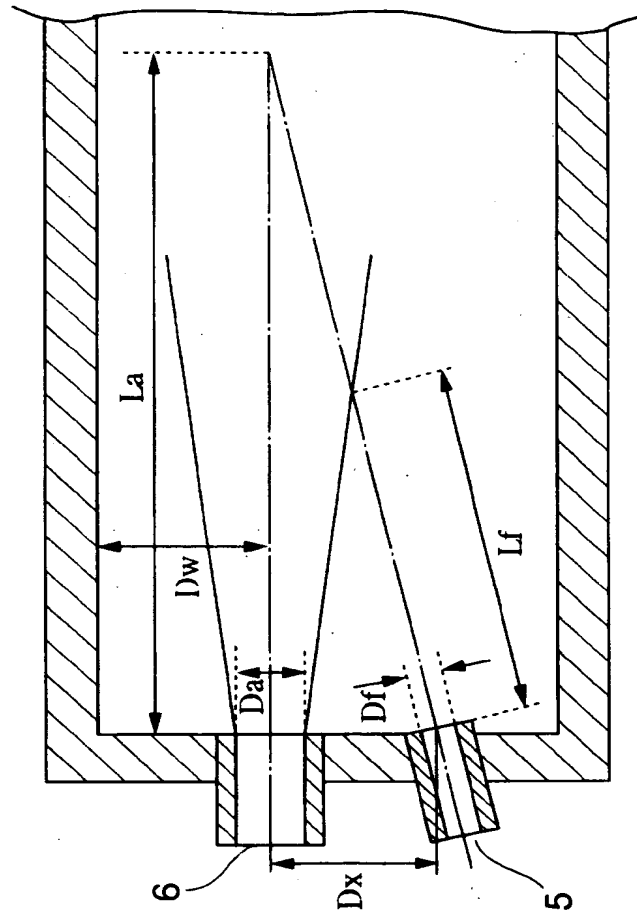




【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より小粒子径で凝集体径のシャープなカーボンブラックを効率よく製造するに当たり、燃焼部における反応炉壁構築耐火物の損傷を抑え、極力高温で且つ空気比 1 付近で燃料を完全燃焼させ、しかも、排出  $\text{NO}_x$  をも抑えたカーボンブラックの製造装置を提供する。

【解決手段】 反応炉内に酸素含有ガスと燃料とを供給し且つ燃焼させて燃焼ガス流を形成させる第 1 反応帯域 (1) と、第 1 反応帯域の下流にあり、燃焼ガス流に原料炭化水素を供給する原料炭化水素供給口を有し且つ原料炭化水素を反応させてカーボンブラックを生成させる第 2 反応帯域 (2) と、第 2 反応帯域の下流にあり且つ反応を停止させる第 3 反応帯域 (3) とを有するカーボンブラック製造装置であって、第 1 反応帯域 (1) において燃料供給口 (5) と酸素含有ガス供給口 (6) とが各々独立に距離を隔てて反応炉の同一側に開口している。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社

特2000-091726

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229748]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目1番53号  
氏 名 日本ファーンレス工業株式会社